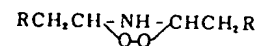
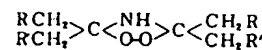
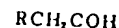
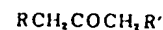


(54) PREPARATION OF AMINO PEROXIDE

- (11) 58-121284 (A) (43) 19.7.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-3312 (22) 14.1.1982
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) KAZUHIKO HIROMOTO(2)
 (51) Int. Cl.³ C07D273/01, B01J31/04

PURPOSE: To prepare an amino peroxide from the corresponding carbonyl compound, ammonia and hydrogen peroxide, in high selectivity, with little production of by-products, by using cyclohexane-1,2-diamine-tetraacetic acid or its salt as a catalyst.

CONSTITUTION: The amino peroxide of formula III or formula IV is prepared by reacting a carbonyl compound of formula I or formula II (R and R' are H, alkyl, halogen, OH, NO₂, alkyl substituted with alkoxy or halogenoalkoxy; or together form a cyclic compound) (e.g. methyl ethyl ketone) with ammonia and hydrogen peroxide in the presence of a catalyst comprising cyclohexane-1,2-diamine-tetraacetic acid or its alkali metal or ammonium salt (e.g. 1,2-cyclo-hexanediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid).



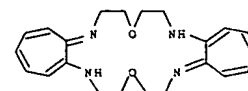
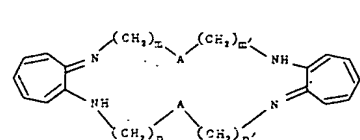
(54) BISCYCLOHEPTATRIENO-TETRAAZA-DIOXA OR DITHIA-CYCLOALKENE

- (11) 58-121285 (A) (43) 19.7.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-4486 (22) 13.1.1982
 (71) SUNTORY K.K. (72) SEIICHI IMASHIRO(2)
 (51) Int. Cl.³ C07D273/08, C07D285/00//C09K3/00

NEW MATERIAL: Biscycloheptatrieno-tetraaza-dioxa or dithia-cycloalkene of formula I (A is O or S; m, m', n, and n' are integer of 2~4), and its salt.

USE: A metal chelating agent. It forms a complex highly selectively with a metal liable to form a 6-dentate complex, e.g. Co, Cr, Fe, etc.

PROCESS: For example, biscycloheptatrieno [7,1-b,7,1-k] -1,4,10,13-tetraaza-7,16-dioxa-cyclooctadeca-1,10-diene of formula II can be prepared by reacting N,N'-di-(2-throbonyl)-3-oxa-1,5-diaminopentane with hexamethyl phosphoramide in chloroform in the presence of triethyl oxonium fluoroborate, and reacting the product with 3-oxa-1,5-diaminopentane.



(54) 4-ALKYLTHIO-2-METHYLFURAN COMPOUND AND ITS USE

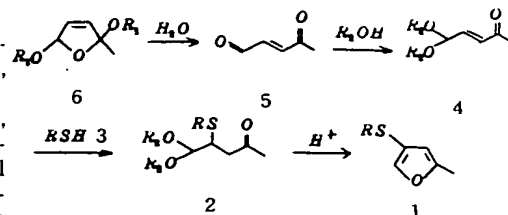
- (11) 58-121286 (A) (43) 19.7.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-3328 (22) 14.1.1982
 (71) HASEGAWA KORYO K.K. (72) AKEMICHI FURUHATA(1)
 (51) Int. Cl.³ C07D307/64, A23L1/226

NEW MATERIAL: The compound of formula I (R is alkyl or alkenyl).

EXAMPLE: 4-Methylthio-2-methylfuran.

USE: A lasting perfumery and perfume modifier. It has meatlike, spicy, or onion-like flavor, and excellent durability, and is useful in a wide field such as food, drink, cosmetic, and health, hygienic or pharmaceutical goods, etc.

PROCESS: The compound of formula 1 can be prepared by contacting 2-methyl-2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran of formula 6 (R₁ is alkyl) with water to obtain 4-oxo-2-pentenal of formula 5, reacting the product with an alkane or alkenethiol of formula RSH in the presence of a base (e.g. pyridine, piperidine, etc.), and reacting the resultant 4-oxo-3-alkylthio-pentanal dialkyl acetal of formula 2 with H₂SO₄, etc.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—121286

⑭ Int. Cl.³
C 07 D 307/64
A 23 L 1/226

識別記号 庁内整理番号
7043—4C
7236—4B

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月19日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 4-アルキルチオ-2-メチルフラン類及び
その利用

①特 願 昭57—3328
②出 願 昭57(1982)1月14日
③発 明 者 古幡明道
鎌倉市御成町6—11

④発 明 者 湖上国雄
町田市能ヶ谷655—11
⑤出 願 人 長谷川香料株式会社
東京都中央区日本橋本町四丁目
九番地
⑥代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

4-アルキルチオ-2-メチルフラン類及び
その利用

2 特許請求の範囲

1. 下配式(I)



(I)

但し式中、Rはアルキル基又はアルケニル基
を示す。

で換わされる4-アルキルチオ-2-メチルフラ
ン類。

2 下配式(II)



(II)

但し式中、Rはアルキル基又はアルケニル基
を示す。

で換わされる4-アルキルチオ-2-メチルフラ
ン類を有効成分として含有することを特徴とする
持続性香気香料賦与乃至変調剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は、従来文献未記載の4-アルキルチオ
-2-メチルフラン類、その製法、更にはその利
用に関する。

更に詳しくは、本発明は、下配式(II)



(II)

但し式中、Rはアルキル基又はアルケニル基
を示す。

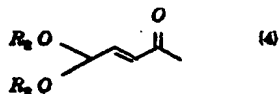
で換わされる4-アルキルチオ-2-メチルフラ
ン類に関する。更に本発明は上配式(I)化合物を有
効成分として含有することを特徴とする持続性香

気味賦与乃至変調剤にも関し、又これらの製法に関する。

本発明者等は、各種の含硫化合物に関して研究を行つてきた。その結果、上配式(1)で表わされる4-アルキルチオ-2-メチルフラン類が合成でき、且つ該式(1)化合物が優れたミート様、スパイス様、オニオン様の香気香味を有しており且つ優れた持続性を有する化合物であつて、飲食物(嗜好品を包含する)その他の持続性香気香味賦与乃至変調成分として極めて有用で且つユニークな成分であることを発見した。

更に、該式(1)化合物は優れた持続性を有し、持続性香気香味賦与乃至変調剤として注目すべき特性を示し、飲食物、化粧品類、保健・衛生・医薬品類などの広い分野に於いて優れた持続性香気香味賦与乃至変調剤として有用であることを発見した。

で表わされる4-オキソ-2-ペンタナールを形成せしめ、該式(4)化合物をアルコールと反応させて下配式(3)



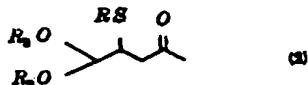
但し式中、 R_2 はアルキル基を示す。

で表わされる4-オキソ-2-ペンタナールジアルキルアセタールを形成せしめ、次いで該式(4)と下配式(3)



但し式中、 R はアルキル基又はアルケニル基を示す。

で表わされるアルカンもしくはアルケンチオールを塩基の存在下に反応させて、下配式(2)

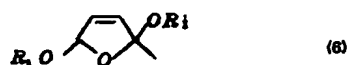


従つて本発明の目的は、従来文献未記載の前記

式(1)化合物及びその製法を提供するにある。本発明の他の目的は、前記式(1)化合物を有効成分として含有することを特徴とする持続性香気香味賦与乃至変調剤を提供するにある。

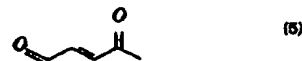
本発明の上記目的ならびに更に多くの他の目的ならびに利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明の前記式(1)化合物は、例えば、下配式(5)



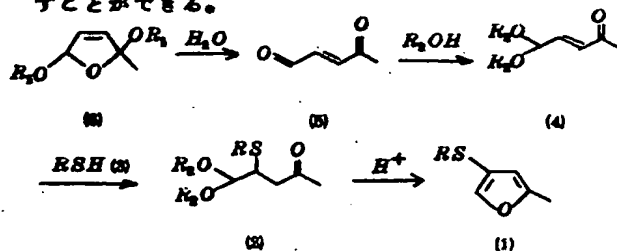
但し、式中 R_1 はアルキル基を示す。

で示される2-メチル-2,5-ジメトキシ-2,5-ジヒドロフランを水と接触させて、下配式(5)



但し式中、 R はアルキル基又はアルケニル基、 R_2 はアルキル基を示す。

で表わされる4-オキソ-3-アルキルチオ-ペンタナールジアルキルアセタールを形成させ、次いで該式(4)化合物を酸触媒と接触させて、該式(1)化合物を工業的に容易に且つ安価に製造することができる。該式(4)化合物は公知化合物であつて、例えば実験化学講座21、266頁に記載の方法で容易に合成することができる。本発明の式(1)化合物の製造例を工程図で示すと、以下のように示すことができる。



式中、 R 、 R_1 、 R_2 は前記したと同義である。

本発明の上記式(4)化合物は例えば、2-メチルフランのメタノール溶液に酢酸ソーダおよび臭素を接触させる公知方法により容易に合成することができる。

本発明の式(1)化合物は、たとえば、上述のようにして得ることのできる式(4)化合物を出発原料として合成することができる。

本発明の式(4)化合物は、式(4)化合物を水と接触させることにより容易に合成することができる。この反応に使用する水の量には特別の制約はなく任意に選択できるが、式(4)化合物に対し例えば約0.2~2.0重量倍程度の範囲を例示することができる。反応は、例えば約0~約50℃程度の範囲で約1~約12時間程度の範囲で容易に式(4)化合物を合成することができる。反応の実施に際して

と接触させて合成することができる。

反応に利用する塩基触媒の例としては、たとえばピリジン、ピペリジン、水酸化リチウム、苛性ソーダ、苛性カリ、ナトリウムヒドリド、ナトリウムアミド、ナトリウムメチラート、などの如き塩基触媒を例示することができる。これらの塩基触媒の使用量は適宜に選択でき、例えば式(4)化合物に対し、約0.1~約1.0重量部の使用量を例示することができる。

又、反応に利用する有機溶媒の例としては、たとえばジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ペンタン、ヘキサン、トルエン、キシレン、エーテル、テトラヒドロフランなどを例示することができる。その使用量には特別の制約はないが、上記式(4)化合物に対し、例えば約1~約50重量倍程度の範囲の使用量を例示することができる。上記反応の反応温度および反応時間は適宜に選択

は、副生するメタノールを反応系外に除去しながら行うことが好ましい。

本発明の式(4)化合物は、たとえば上述のようにして得ることのできる式(4)化合物をアルコールと接触させることにより容易に合成することができる。該反応に使用するアルコールの量は、式(4)化合物に対して例えば約2~約10モル倍程度の範囲の使用量を例示することができる。反応温度は、例えば、約0~約70℃程度の範囲を例示することができる。又反応時間は例えば、約1~約12時間程度の範囲を例示することができる。反応後は、例えば、蒸留手段などの如き精製手段を採用して式(4)化合物を容易に合成できる。

本発明の式(4)化合物を合成するには、上記で得られた式(4)化合物を有機溶媒の存在下もしくは有機溶媒不存在下に、塩基触媒の存在下で式(3) R ・ S で表わされるアルカン又はアルケンテオール

で、採用する触媒の種類および濃度などによっても適宜選択できるが、例えば、約0~約100℃程度の反応温度及び例えば、約0.5~約10時間程度の反応時間を例示することができる。又、該反応に使用する上記式(4)化合物の R のアルキル基の具体例としては、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクタール、ノニル、デシル、イソプロピル、イソブチル、2,6-ブチル、1-ブチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、イソペンチルなどの如き C_1 ~ C_{10} のアルキル基を例示でき、更に R のアルケニル基の具体例としては、たとえばアリル、2-ブタニル、3-ブタニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、3-メチル-2-ブタニル、3-メチル-3-ブタニルなどの如き C_3 ~ C_6 のアルケニルを好ましく例示できる。これら上記式(4)化合物の使用量は

例えば、前記式(4)化合物に対し、約0.5～約5モル倍程度の使用量を例示することができる。

本発明の前記式(1)化合物は、上述のようにして得られる上記式(4)化合物を有機溶媒の存在下もしくは不存在に、酸触媒と接触させることにより容易に合成することができる。式(1)化合物のRのアルキル基又はアルケニル基の例としては、上記式(4)化合物についてのべたと同様なものが例示できる。反応に使用する酸触媒の例としては、たとえば硫酸、リン酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸などの如き無機酸もしくは有機酸を例示することができる。これら酸触媒の使用量は適宜に選択でき、例えば式(4)化合物に対し約0.1～約10重量%の使用量を例示することができる。

又、反応に利用する有機溶媒の例としては、たとえばジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭

素、ペンタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、エーテル、テトラヒドロフランなどを例示することができる。その使用量には特別の制約はないが、上記式(4)化合物に対し、例えば約0.5～約10重量倍程度の範囲の使用量を例示することができる。上記反応の反応温度および反応時間は、使用する酸触媒の種類および有機溶媒種によっても適宜に選択できるが、例えば、約0～約110℃程度の反応温度及び例えば、約0.5～約5時間程度の反応時間を例示できる。反応終了後は蒸留などの精製手段を採用して、前記式(1)化合物を容易に且つ好収率で製造できる。

たとえば、上述のようにして製造することのできる本発明式(1)化合物のRのアルキル基もしくはアルケニル基の例としては、上記式(4)化合物のRについてのべたと同様な基を例示することができる。これら本発明の式(1)化合物の代表例としては、

以下に示すような化合物を例示することができる。

- (a) 4-メチルチオ-2-メチルフラン
- (b) 4-エチルチオ-2-メチルフラン
- (c) 4-プロピルチオ-2-メチルフラン
- (d) 4-ブチルチオ-2-メチルフラン
- (e) 4-ペンチルチオ-2-メチルフラン
- (f) 4-ヘキシルチオ-2-メチルフラン
- (g) 4-オクチルチオ-2-メチルフラン
- (h) 4-デシルチオ-2-メチルフラン
- (i) 4-(2-メチルプロピルチオ)-2-メチルフラン
- (j) 4-(1-メチルブチルチオ)-2-メチルフラン
- (k) 4-アリルチオ-2-メチルフラン
- (l) 4-(2-ブテニルチオ)-2-メチルフラン
- (m) 4-(3-ブテニルチオ)-2-メチルフラン

ン

- (n) 4-(1-メチル-2-プロベニルチオ)-2-メチルフラン
- (o) 4-(3-メチル-3-ブテニルチオ)-2-メチルフラン
- (p) 4-(3-メチル-2-ブテニルチオ)-2-メチルフラン

上記例示化合物の沸点を以下に示す。

- (a) 52～54℃/2.5mmHg
- (b) 77～78℃/2.4mmHg
- (c) 85～86℃/2.0mmHg
- (d) 99～100℃/2.0mmHg
- (e) 110～112℃/2.0mmHg
- (f) 120～128℃/2.0mmHg
- (g) 112～115℃/5mmHg
- (h) 122～123℃/4mmHg
- (i) 90～92℃/2.0mmHg

(f) 97~98℃/20mmHg

(h) 76~77℃/20mmHg

(i) 88~90℃/20mmHg

(m) 89~91℃/20mmHg

(n) 88~90℃/20mmHg

(o) 94~95℃/10mmHg

(p) 96~97℃/12mmHg

本発明の式(1)化合物は、オニオン様、スパイス様、ミート様香気香味を有し、更に優れた持続性を有するため持続性香気香味賦与乃至変調剤として有用である。該持続性香気香味賦与乃至変調剤は、そのユニークな香気香味及び優れた持続性によつて、飲食物類(嗜好品を包含する)、石鹸・洗剤・化粧品類、保健・衛生・医薬品類その他広い利用分野において優れた効果を發揮できる。

従つて、本発明の持続性香気香味賦与乃至変調剤を利用して、式(1)4-アルキルチオ-2-メチ

を配合した化粧品類が提供できる。

更に又、洗濯用洗剤類、消毒用洗剤類、防臭洗剤類その他各種の保健・衛生用洗剤類、歯みがき、ティッシュ、トイレットペーパーなどの各種の保健衛生材料類や医薬品類に、そのユニークな香気香味を賦与できる適当量を配合もしくは施用に保健・衛生・医薬品を提供できる。

以下、本発明の実施の形態様の数例について実施例で示す。

実施例 1

4-オキソ-2-プテナールの製造

2-メチル-2,5-ジメトキシ-2,5-ジヒドロフラン170g、純水680mlを反応フラスコに仕込み、アスピレーター減圧下室温にて3時間反応する。反応液を塩析し、エーテル抽出し、エーテルを留去後減圧下に蒸留して沸点72~75℃/20mmHgを有する留分4-オキソ-2

ルフラン類を 気香味成分として含有することを特徴とする飲食物類、前記式(1)化合物を香気成分として含有することを特徴とする石鹸、洗剤、化粧品類、保健、衛生、医薬品類などを提供することができる。

例えば、ジュース類、米実酒類、乳飲料類、乳酸菌飲料類、炭酸飲料などの如き飲料類、アイスクリーム類、アイスク্যানデー類の如き冷果類、和洋菓子類、シヤム類、パン類、チューインガム、コーヒー、ココア、紅茶などの如き嗜好物、を包含した各種の飲食品類や各種のインスタント飲料乃至インスタント食品類などに、そのユニークな香気香味を賦与できる適当量を配合した飲食物を提供できる。又、例えば、シャンプー、ヘアリンス類、ヘアクリーム類、ボマード、その他の毛髪用化粧品基剤、化粧石鹸その他化粧洗顔基剤などに、そのユニークな香気を賦与できる適当量

-プテナール60g(収率57%)を得た。

実施例 2

4-オキソ-2-ペンテナールジメチルアセタールの製造

メタノール50mlに4-オキソ-2-ペンテナール20gを加え、1時間室温下に反応し、反応後メタノールを回収し、減圧下に蒸留して沸点52~55℃/20mmHgを有する留分4-オキソ-2-ペンテナールジメチルアセタール22g(収率75%)を得た。

実施例 3

4-オキソ-3-メチルチオ-ペンテナールジメチルアセタールの製造

エーテル50ml、4-オキソ-2-ペンテナールジメチルアセタール20g、ピペリジン2gの混合溶液にメタンチオール8gを室温下、1時間かけバブリングにて加え、更に2時間反応後水洗

し、エーテルを回収した後、減圧下に蒸留し、

65~67℃/10mmHgを有する 分4-オキソ-3-メチルチオ-ペンタナールジメチルアセタール24g(収率90%)を得た。

実施例 4

4-メチルチオ-2-メチルフランの製造

4-オキソ-3-メチルチオ-ペンタナールジメチルアセタール10gジクロロメタン25mlの溶液に5g塩酸水溶液を30分かけて加え、室温下3時間反応し、ジクロロメタン層をソーダ水溶液にて洗浄後、ジクロロメタン回収後、減圧下に蒸留し74~77℃/30mmHgを有する留分4-メチルチオ-2-メチルフラン10g(収率80%)を得た。

実施例 5

実施例3および実施例4の方法に準じて、種々の4-アルキルチオ-2-メチルフランの実験結果を表-1に示す。

No	RSH	生成物式(1)	収率	沸 点
1	エタンチオール	4-エチルチオ-2-メチルフラン	78%	77~79℃/24mmHg
2	プロパンチオール	4-プロピルチオ-2-メチルフラン	75%	85~86℃/20mmHg
3	ブタンチオール	4-ブチルチオ-2-メチルフラン	70%	99~100℃/20mmHg
4	ペンタンチオール	4-ペンチルチオ-2-メチルフラン	72%	110~112℃/20mmHg
5	ヘキサンチオール	4-ヘキシルチオ-2-メチルフラン	71%	126~128℃/20mmHg
6	オクタンチオール	4-オクチルチオ-2-メチルフラン	73%	112~115℃/5mmHg
7	デカンチオール	4-デシルチオ-2-メチルフラン	69%	122~123℃/4mmHg
8	2-メチルプロパンチオール	4-(2-メチルプロピルチオ)-2-メチルフラン	73%	90~92℃/20mmHg
9	2-ペンタンチオール	4-(1-メチルブチルチオ)-2-メチルフラン	70%	97~98℃/20mmHg
10	2-プロパンチオール	4-アリルチオ-2-メチルフラン	77%	76~77℃/20mmHg
11	2-ブタンチオール	4-(2-ブテニルチオ)-2-メチルフラン	71%	88~90℃/20mmHg
12	3-ブタンチオール	4-(3-ブテニルチオ)-2-メチルフラン	73%	89~91℃/20mmHg
13	3-ブテン-2-チオール	4-(1-メチル-2-プロペニルチオ)-2-メチルフラン	70%	88~90℃/20mmHg
14	3-メチル-3-ブタンチオール	4-(3-メチル-3-ブテニルチオ)-2-メチルフラン	74%	94~95℃/10mmHg
15	3-メチル-2-ブタンチオール	4-(3-メチル-2-ブテニルチオ)-2-メチルフラン	74%	95~97℃/12mmHg

特開昭58-121286 (7)

実施例 6

ミート様フレーバー組成成分として下記の各成分（重量部）を混合した。

ジメチルスルフィド10%エタノール溶液	8
2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3 (2H)-フラン10%エタノール溶液	50
フルフリルメルカプタン0.1%エタノール 溶液	3
2,4-アカゾエナール	2
γ-オクタラクトン	2
γ-デカラクトン	2
メチオナール	5
ジアセチル10%エタノール溶液	20
ジプロピルジスルフィド	10
4-メチル-5-(β-ヒドロキシエチル) チアゾール	25
エタノール	872
計	1000

アブソリュート・ローズ	1
ヒドロキシシトロネロール	30
インドール10%ベンジルベンゾエート 溶液	2
ステイラツクオイル	3
ヘキシルシンナミツクアルデヒド	15
シトラメンアルデヒド	4
サンダルウッドオイル	5
フェニルアセトアルデヒド10%	3
計	100

上記組成物98gに4-メチルチオ-2-メチ
ルフラン0.1~0.5gを加えることによつて新鮮
なスズラン様特徴を有し且つ持続性のある新規組
成物が得られた。

同様の結果が、4-エチルチオ-2-メチル
フラン、4-ブチルチオ-2-メチルフラン、4-
ペンチルチオ-2-メチルフラン、4-オクチル

上記組成物1000gに4-メチルチオ-2-
メチルフラン1~5gを加えることによりミート
の香気及び香味成分として非常に優れた且つ優れ
た持続性のある新規フレーバーが得られた。同様の結
果が4-エチルチオ-2-メチルフラン、4-
ブチルチオ-2-メチルフラン、4-ヘキシルチ
オ-2-メチルフラン、4-オクチルチオ-2-メ
チルフラン、4-(2-メチルプロピルチオ)-
2-メチルフラン、4-アリルチオ-2-メチル
フランを夫々、使用することによつて得られた。

実施例 7

シヤンブー用香気組成物を各成分（重量部）を
混合することによつて製造した。

リナロール	5
アブソリュート・ジャスミン	2
β-フェニルエチルアルコール	15
ロジノール	15

チオ-2-メチルフランを夫々、使用することによ
つて得られた。

実施例 8

チヤン様フレーバー組成物として下記の各成分
（重量部）を混合した。

ヘキサナール	7
トランス-2-デセナール	2
2,4-アカゾエナール	46
リナロール	2
テルピネオール	3
1-オクテン-3-オール	3
マルトール10%エタノール溶液	10
ジアセチル1%エタノール溶液	5
アセトイン1%エタノール溶液	5
エタノール	917
計	1000

上記組成物1000gに4-メチルチオ-2-

メチルフランの1-多エタノール溶液10g~20gを加えることによりチキンの香気及び香味成分として非常に優れた且つ優れた持続性の新規フレーバー組成物が得られた。

同様な結果が、4-アチルチオ-2-メチルフラン、4-プロピルチオ-メチルフラン、4-ペンチルチオ-2-メチルフラン、4-アシルチオ-メチルフラン、4-オクチルチオ-2-メチルフラン、4-ヘキシルチオ-メチルフラン、4-エチルチオ-2-メチルフランを、次々、使用することによつて得られた。

特許出願人 長谷川香料株式会社

代理人 弁理士 小田島 平吉
外1名